

Method of processing silver halide photographic materials.

Patent Number: ☐ EP0319040, A3, B1
Publication date: 1989-06-07
Inventor(s): HIRANO MASATO; TADOKORO EIICHI
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)
Requested Patent: JP1147454
Application Number: EP19880120181 19881202
Priority Number(s): JP19870306292 19871203
IPC Classification: G03C1/10; G03C5/26
EC Classification: G03C5/29, G03C1/06H
Equivalents: DE3884154D, DE3884154T, ☐ US4931378
Cited patent(s): DE3243536; EP0196626

Abstract

Disclosed is a method for processing a silver halide photographic material having at least one silver halide emulsion layer on a support and containing at least one hydrazine derivative in said silver halide emulsion layer or in another hydrophilic colloid layer with a roller-conveying type automatic developing machine using a dihydroxybenzene developer containing a sulfite preservative in an amount of 0.15 mol/liter or more at pH of 10.5 to 12.3, which method is characterized in that at least the roller which is in contact with both the developer and air, among the rollers of the said developing machine, is continuously rotated at a determined speed during conveyance or processing of the material during a processing phase, and intermittently rotated during a stand-by phase. By the method, the photographic material may be processed stably and rapidly for a long period of time to give an image having a high contrast and a high blackened density. The method requires only a small amount of replenisher to compensate for the processing solution fatigued after repeated use.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平1-147454

⑬ Int.Cl.⁴G 03 C 5/26
1/06
G 03 D 3/00

識別記号

庁内整理番号

Z-6906-2H
A-7915-2H
7029-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)6月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

⑯ 特 願 昭62-306292

⑰ 出 願 昭62(1987)12月3日

⑱ 発 明 者 平 野 雅 人 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑲ 発 明 者 田 所 榮 一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の
処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳
剤層を有し該ハロゲン化銀乳剤層または、その
他の親水性コロイド層に少なくとも1種のヒト
ラジン誘導体を含むハロゲン化銀写真感光材料
をpH10.5~12.3で亜硫酸塩保恒剤を
0.15モル/l以上含むジヒドロキシベンゼ
ン系現像液でローラー搬送型自動現像機を用い
て現像処理する際、該自動現像機のローラーの
うち、少なくとも現像液と空気双方に接してい
るローラーを、フィルム搬送又は処理時は連続
回転させ、処理待ちの状態(スタンバイ状態)
のときは、回転・停止を間欠的に繰返させる事
を特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理
方法。

(2) 特許請求の範囲第(1)項においてスタンバ
イ状態のとき搬送ローラーを回転させる時間を

全スタンバイ時間に対して1/2~1/20に
設定する事を特徴とするハロゲン化銀写真感光
材料の処理方法。

(3) 特許請求の範囲第(1)項においてスタンバ
イ状態のとき搬送ローラーが回転する1回の時
間はローラーが1回転するに要する時間以上で
ある事を特徴とするハロゲン化銀感光材料の処
理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀感光材料を硬膜に現像す
る方法に関するものであり、特にグラフィック・
アーツの印刷用写真製版工程に適した高コントラ
ストのネガティブ画像を形成する方法に関するも
のである。

(従来技術)

グラフィック・アーツの分野においては、網点
画像による連続階調の画像の再生あるいは線画像
の再生を良好ならしめるために、高コントラスト
の写真特性を示す画像形成システムが必要である。

(2)

従来この目的のためにはリス現像液と呼ばれる特別な現像液が用いられてきた。リス現像液は現像主薬としてハイドロキノンのみを含み、その伝染現像性を阻害しないように保恒剤たる亜硫酸塩をホルムアルデヒドとの付加物の形にして用い遊離の亜硫酸イオンの濃度を極めて低くしてある。そのためリス現像液は極めて空気酸化を受けやすく3日を超える保存に耐えられないという重大な欠点を持っている。

このため液活性を安定に保つために多大な努力と工夫がなされた。これらの問題点を軽減し高コントラストな写真性が得られる写真システムが提案される。

高コントラストの写真特性を安定な現像液を用いて得る方法としては例えば、米国特許第4, 224, 401号、同第4, 168, 977号、同第4, 166, 742号、同第4, 311, 781号、同第4, 272, 606号、同第4, 211, 857号、同第4, 243, 739号等に記載されているヒドラジン誘導体を用いる方法があ

る。

これは特定のヒドラジン誘導体を含むハロゲン化銀感光材料をPH10.5~12.3で亜硫酸塩保恒剤を0.15モル/l以上含む現像液で処理する方法でこの方法によれば、高コントラストで感度の高い写真特性が得られ、更に現像液中に高濃度の亜硫酸塩を加えることが許容されるので、現像液の空気酸化に対する安定性はリス現像液に比べて飛躍的に向上する。

また、現像時間も大巾に短縮する事が出来る。

一方、この高コントラストハロゲン化銀感光材料の処理には一般に自動現像機が用いられている。黒白ハロゲン化銀感光材料用の自動現像装置としては、従来、吊下げ式自動現像機、シネ自動現像機、ローラー搬送自動現像機、ディスクフィルム用回転式自動現像機、回転ドラム自動現像機、リール巻付自動現像機等が実用化されている。これら自動現像機には、現像液、定着液、安定処理液、漂白液等、さらに選択的に停止液、調整液、反転液等を収容する槽が備えられているが、これら処

理液のうち漂白液を除くものは空気による酸化、劣化が少ないことが望ましい。しかし、上記槽にはいずれも感光材料を順次自動的に供給するための感光材料通路が設けられ、各処理液の空気と接する表面積が大きく、空気酸化による処理液の劣化そして蒸発が大きい問題がある。特に、非定型でシート状の黒白ハロゲン化銀感光材料が多用される製版感光材料分野では操作性、迅速性、簡便性等により開口率(K)の大きなローラー搬送型自動現像機が主流となっている。ここで開口率(K)の α^{-1} は処理液の空気接触面積(S)を液の体積(V)で除したものである。

$$K = S / V (\alpha^{-1})$$

構造は第1図の様に構成されており、出口側のニップローラー5, 6と入口側のニップローラー3, 4のすべてが液中にその1部を没している場合(第1図-a)、出口側のニップローラーの片方6が液中にその1部を没している場合(第1図-b)その他の様に出口側および/又は入口側の搬送ローラーが現像液と空気の双方に接するよう

になっている。これは、搬送時間を早めると共に網点の乱れ、線画の切れを悪化させない為に必要な措置である。

このような方式のローラー搬送型自動現像機では、開口率(K)を2つに分けて考える必要がある。即ちローラーが静止している時の開口率(K_s)は、水平な液面が直接空気に接触している面積(S_1)のみを考慮して

$$K_s = S_1 / V$$

で表わす事が出来るがローラーが回転している場合の開口率は S_1 と共に液面より上にあるローラーの表面に付着している液の表面積(S_2)の寄与も考慮する必要がある

$$K_r = (S_1 + S_2) / V \quad \text{となる。}$$

実用されているローラー搬送型自動現像機の K_s は0.03~0.15、 K_r は0.05~0.20であり、 K_r / K_s は1.2~5である。

通常、ローラーは常時回転しており、ローラー表面への液の乾燥、固着を防いでいる。

(本発明が解決しようとしている問題点)

ヒドラジン誘導体を少なくとも1種含むハロゲン化銀感光材料を $\text{pH}10.5 \sim 12.3$ で亜硫酸塩保恒剤を 0.15 モル/l 以上含むジヒドロキシベンゼン系現像液で処理する超硬調処理システムは、通常のリソ現像システムより大巾に安定性迅速性が付与されたシステムであるが、開口率の高いローラー搬送型自動現像機を用いて処理するとした場合、なお次の様な問題点がある。

- a. 処理液の pH 値が高いため開口率の大きなローラー搬送型自動現像機は空気酸化を受け易く現像主薬 保恒剤の劣化が早い。
- b. 大気中の炭酸ガス(CO_2)を吸収し易く設置環境中の CO_2 濃度変動により液の現像活性が変動し易い。特に冬期にガス、石油、ストーブなどが使用される環境下では、現像液中の pH 値の低下が起り感光材料の特性によっては、写真性能の変動が顕著となる。
- c. 水分の蒸発が多く液が濃縮され易く濃度変動による写真性能の変動が起る。

口部分を設けた状態でカバーし空気との接触面積を少なくする方法等があるが、操作性等に問題が生じ易い。

本発明の目的は、以上の様な問題点を解決し高コントラストで高い黒化濃度を与えるハロゲン化銀感光材料を長期間安定迅速に処理する事が出来、かつ液疲労を補う補充液の量を低減する方法を提供する事である。

(問題点を解決する為の手段)

上記の目的は支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該ハロゲン化銀乳剤層または、その他の親水性コロイド層に少なくとも1種のヒドラジン誘導体を含むハロゲン化銀感光材料を $\text{pH}11.0 \sim 12.3$ で亜硫酸塩保恒剤を 0.15 モル/l 以上含むジヒドロキシベンゼン系現像液でローラー搬送型自動現像機を用いて処理する場合、該自動現像機のローラーのうち、少なくとも現像液と空気の双方に接しているローラーを、フィルム搬送または、処理している間は所定の速度で連続回転させ、フィルム処理を待つス

- (3) (d) これらを補償する為の補充液も多量に必要となる。

液の蒸発濃縮により液面が低下し乾燥、析出した液固型分がローラーやギヤー等に付着しフィルムの汚れや処理ムラ、あるいは、自現像機の機械的な故障の原因となる。

これらの問題を解決するため、処理液表面全体に浮蓋を設けこれを現像時に排除するようにすることや、感光材料の通過部や槽内の感光材料搬送装置を避けた部分に浮蓋を設けることが提案されている。しかし、前者については自動現像機において浮蓋を配置したりこれを排除することは処理作業において極めて煩雑であり、また後者については槽内にローラー等が配置されているため、浮蓋が処理液面を被う面積が小さく浮蓋による酸化防止の効果は実質上少ないものであり、問題の解決には至っていない。また、浮子を配置する場合、該浮子が稼動時に液面で回転するため、実質上液表面積が増大する弊害が避けられない。

更に、自動現像機の現像液面を感材の入口、出

ンバイ時には、回転停止を間欠的に繰返させる事によって達成された。

スタンバイ状態でローラーを回転させる時間の全スタンバイ時間に対する割合は $1/2 \sim 1/20$ であることが好ましく、ローラーが回転する1回の時間はローラーが1回転するに要する時間以上であることが好ましい。

上記の様に構成することによりスタンバイ状態のときの現像液の空気酸化等による劣化は前記ローラーを連続回転させる場合よりも大巾に減少し、またローラーを停止させたままにしておく場合に比べてローラーへの現像液成分の析出・付着がなくなるという利点を得られる。

本発明では、現像槽の中の現像液と空気の双方に接しているローラーのみに対し上記の動きをさせれば充分であるが、その他の搬送ローラー(現像槽、定着槽、水洗槽または槽外の搬送ローラー)にも上記の動きをさせることができる。

本発明による効果は前述した開口率 K_s が $0.03 \sim 0.15$ K_s が $0.05 \sim 0.20$ 、

K。/K_s = 1。2~5の現像槽を有する自動現像機を用いたときに特に顕著である。

また回転・停止の制御はマイコンを組み込んだ自動制御でも、タイマー回路などを利用した機械式制御でもよい。

次に本発明で用いるヒドラジン誘導体としては下記的一般式(1)で示されるものが好ましい。

一般式(1)



式中、Aは脂肪族基、または芳香族基を表わし、Bはホルミル基、アシル基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基、アルキルもしくはアリアルスルフィニル基、カルバモイル基、アルコキシもしくはアリアルオキシカルボニル基、スルフィナモイル基、アルコキシスルホニル基、チオアシル基、チオカルバモイル基、スルファニル基又はヘテロ環基を表わし、R₁、R₂はともに水素原子あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは

(4)

は無置換のアリアルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表わす。

ただし、B、R₁およびそれらが結合する窒素原子がヒドラジンの部分 $-N=C<$ を形成してもよい。

次に一般式(1)について詳しく説明する。

一般式(1)において、Aで表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであって、特に炭素数1~20の直鎖、分枝または環状のアルキル基である。ここで分枝アルキル基はそこに一つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよい。またこのアルキル基は、アリアル基、アルコキシ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、カルボンアミド基等の置換基を有していてもよい。

例えばt-ブチル基、n-オクチル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、ピロリジル基、イミダゾリル基、テトラヒドロフリル基、モルフォリノ基などをその例として挙げることができる。

一般式(1)においてAで表わされる芳香族基

は炭環または2環のアリアル基または不飽和ヘテロ環基である。ここで不飽和ヘテロ環基は単環または2環のアリアル基と縮合してヘテロアリアル基を形成してもよい。

例えばベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等があるなかでもベンゼン環を含むものが好ましい。

Aとして特に好ましいものはアリアル基である。

Aのアリアル基または不飽和ヘテロ環基は置換基を持っていてもよい。代表的な置換基としては、直鎖、分枝または環状のアルキル基、(好ましくは炭素数1~20のもの)、アラルキル基(好ましくはアルキル部分の炭素数が1~3の単環または2環のもの)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20のもの)、置換アミノ基(好ましくは炭素数1~20のアルキル基で置換されたアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30を持つもの)、スルホンアミド基(好ましくは

炭素数1~30を持つもの)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30を持つもの)などがある。

一般式(1)のAはその中にカブラー等の不動態写真用添加剤において常用されているパラスト基が組み込まれているものでもよい。パラスト基は8以上の炭素数を有する写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。

一般式(1)のAはその中にハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を強める基が組み込まれているものでもよい。かかる吸着基としては、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195,233号、同59-200,231号、同59-201,045号、同59-201,046号、同59-201,047号、同59-201,048号、同59-201,049号、特

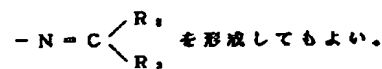
願昭59-36,788号、同60-11459号、同60-19739号等に記載された基が挙げられる。

Bは、具体的にはホルミル基、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基、クロロアセチル基、ベンゾイル基、4-クロロベンゾイル基、ビルボイル基、メトキシアシル基、メチルオキサモイル基等)、アルキルスルホニル基(メタンスルホニル基、2-クロロエタンスルホニル基等)、アリールスルホニル基(ベンゼンスルホニル基等)、アルキルスルフィニル基(メタンスルフィニル基等)、アリールスルフィニル基(ベンゼンスルフィニル基等)、カルバモイル基(メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、スルファモイル基(ジメチルスルファモイル基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル基等)、スルファナモイル基(メチルスルファナモイル基等)、アルコキシスルホニル

(5) (メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基等)、チオアシル基(メチルチオカルボニル基等)、チオカルバモイル基(メチルチオカルバモイル基等)又はヘテロ環基(ピリジン環等)を表わす。

Bとしてはホルミル基又はアシル基が好ましい。

一般式(1)のBはR₁及びこれらが結合している窒素原子とともにヒドラゾンの部分構造



上記においてR₁はアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表わす。R₂は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。

R₁、R₂は水素原子、炭素数20以下のアルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基(好ましくはベンゾイル基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるよ

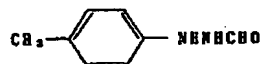
うに置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖又は分岐状又は環状の無置換及び置換脂肪族アシル基(置換基としては例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基が挙げられる。))

R₁、R₂としては水素原子が最も好ましい。

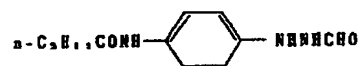
本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のものの他に、RESEARCH DISCLOSURE Item 23516(1983年11月号、P.346)およびそこに引用された文献の他、米国特許4,080,207号、同4,269,929号、同4,276,364号、同4,278,748号、同4,385,108号、同4,459,347号、同4,560,638号、同4,478,928号、英国特許2,011,391B、特開昭60-179734号に記載されたものを用いることができる。

次に一般式(1)で表わされる化合物を例示する。

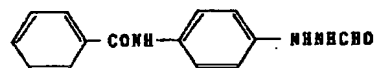
1-1)



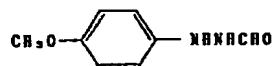
1-2)



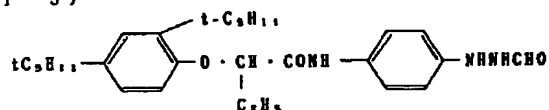
1-3)



1-4)

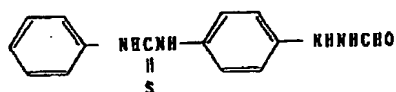


1-5)

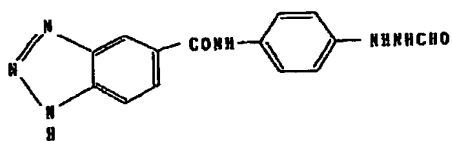


(6)

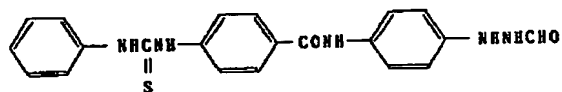
1-6)



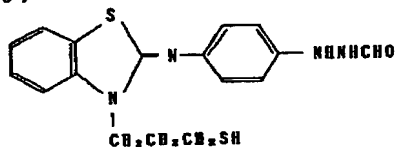
1-7)



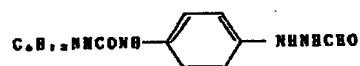
1-8)



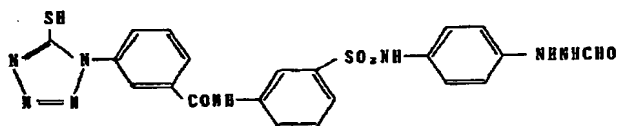
1-9)



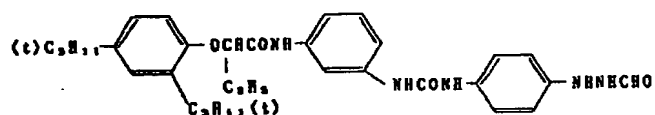
1-14)



1-15)



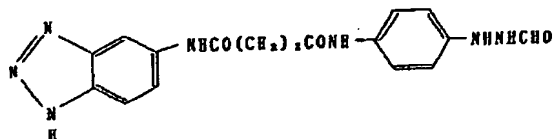
1-16)



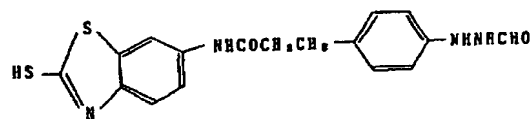
1-17)



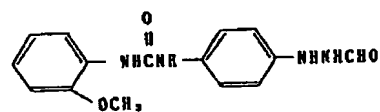
1-10)



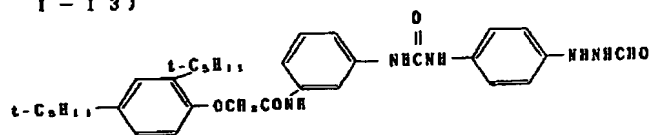
1-11)



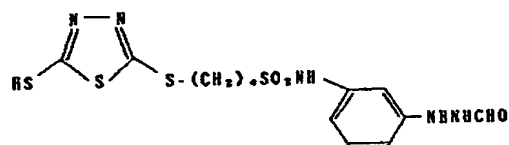
1-12)



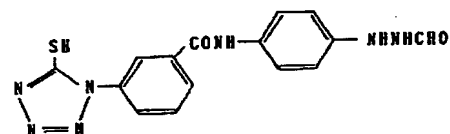
1-13)



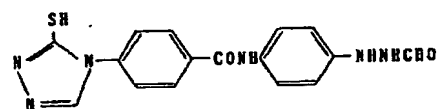
1-18)



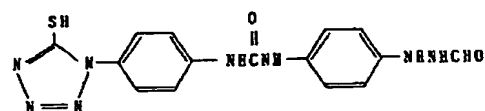
1-19)



1-20)

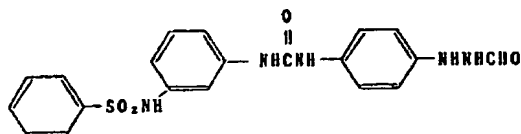


1-21)

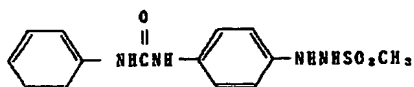


(7)

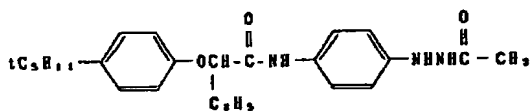
1-22)



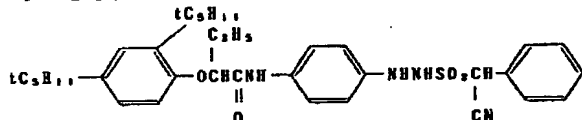
1-23)



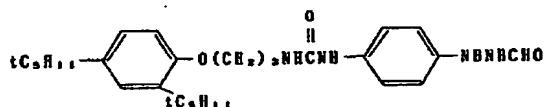
1-24)



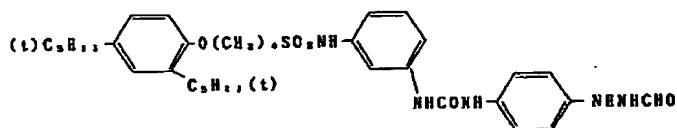
1-25)



1-30)

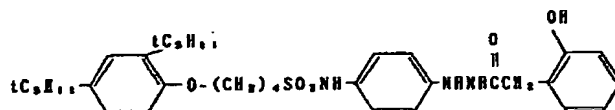


1-31)

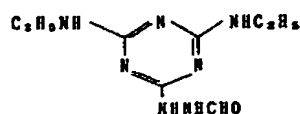


本発明において用いられる感光材料に塗布されているハロゲン化銀乳剤のハロゲン組成には特別な制限はなく塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、沃臭化銀等の組成であってもよい。また、ハロゲン化銀粒子の粒径および粒径分布、晶壁などにも特別な制約はない。また、化学増感の有無あるいは増感法についても特別な制約はない。

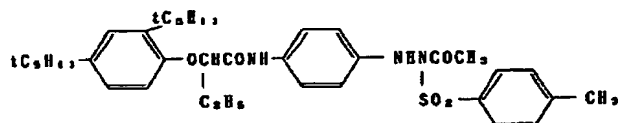
1-26)



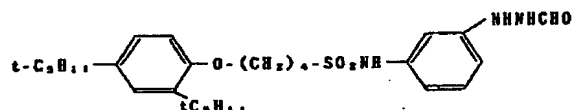
1-27)



1-28)



1-29)



本発明の画像形成方法は現像主薬としてジヒドロキシベンゼン系現像主薬を用い補助現像主薬としてp-アミノフェノール系現像主薬又は3-ピラゾリドン系現像主薬を用いるのが好ましい。

本発明に用いるジヒドロキシベンゼン系現像主薬としてはハイドロキノン、クロロハイドロキノン、ブロモハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2, 3-ジクロロハイドロキノン、2, 3-ジブロモハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノン等があるが、なかでも特にハイドロキノンが好ましい。

補助現像主薬としての1-フェニル-3-ピラゾリドン又はその誘導体の例としては1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-p-アミノフェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-

トリル-4、4-ジメチル-3-ピラゾリドンなどがある。

p-アミノフェノール系補助現像主薬としてはN-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノール、p-ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでもN-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。

ジヒドロキシベンゼン系現像主薬は通常0.05モル/l～0.8モル/lの量で用いられるのが好ましい。またジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はp-アミノフェノール類との組合せを用いる場合には前者を0.05モル/l～0.5モル/l、後者を0.06モル/l以下の量で用いるのが好ましい。

本発明に用いる亜硫酸塩保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホ

トリウム、5-メチルベンツトリアゾールなどのベンツトリアゾール系化合物等のカブリ防止剤ないしは黒ボツ(black pepper)防止剤を含んでもよい。また、米国特許4,269,929号に記載のアミノ化合物を含有してもよい。

更に必要に応じて色調剤、界面活性剤、硬水軟化剤、硬膜剤などを含んでもよい。現像液のpHとしては、好ましくはpH9以上の高pHのもの、より好ましくは9.5～12.3である。

定着剤としては一般に用いられている組成のものを用いることができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果が知られている有機硫黄化合物を用いることができる。定着剤には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩、例えば硫酸アルミニウム、明バンなどを含んでもよい。ここで水溶性アルミニウム塩の量としては通常0～3.0g/lである。また酸化剤としてエチレンジアミン四酢酸Fe(Ⅲ)錯塩を用いてもよい。

処理温度は通常18℃から50℃の間に選ばれ

ルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム等がある。亜硫酸塩は0.15モル/l以上用いられるが、余りに多量添加すると現像液中で沈澱して液汚染を引き起こすので、上限は1.2モル/lとするのが好ましい。

本発明の現像液には現像促進剤として第三級アミン化合物特に米国特許第4,269,929号に記載の化合物を含有することができる。

本発明の現像液にはその他、ホウ酸、ホウ砂、ケイ酸塩、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムの如きpH緩衝剤それ以外に特開昭60-93433に記載のpH緩衝剤を用いることができる。その濃度は0.3モル/l以上が好ましい。また臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ヘキシレングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶剤；5-ニトロインダゾール等のインダゾール系化合物、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナ

るが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。

以下、実施例により更に詳細に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。

実施例1

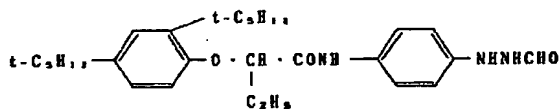
(フィルムAの調製)

50℃に保ったゼラチン水溶液に銀1モルあたり 4×10^{-3} モルの6塩化イリジウム(Ⅲ)カリおよびアンモニアの存在下で硝酸銀水溶液と沃化カリウム、臭化カリウムの水溶液を同時に60分間で加え、その間のpAgを7.8に保つことにより平均粒径0.25μm平均ヨウ化銀含有量0.1モル%の立方体単分散乳剤を調製した。この乳剤をフロキュレーション法により脱塩を行なった。この乳剤にさらにハイボを添加し、60℃に保って化学熟成を施した。

このヨウ化銀乳剤に増感色素として銀1モルあたり 3×10^{-4} モルの5-(3-(4-スルホブチル)-5-クロロ-2-オキサゾリジリデン)-1-ヒドロキシエトキシエチル-3-(2-ビ

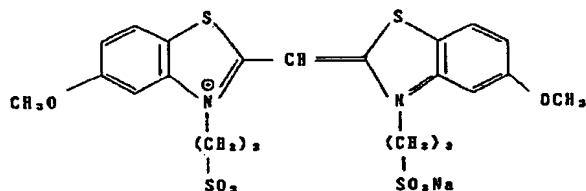
リジル) - 2-チオヒダントイン及び 3×10^{-3} モルの下記構造式で示される。

ヒドラジン誘導体を添加しさらに 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン、ハイドロキノソ、ポリエチレングリコール (分子量 1000) ポリエチルアクリレートの分散物、1, 3-ジビニルスルホニル-2-プロパノールを添加し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に銀量 3.4 g/m^2 になる如く塗布を行なった。(ゼラチンの塗布量 2 g/m^2)



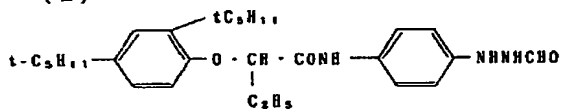
この上に保護層としてゼラチン 1.3 g/m^2 、粒径 2.5μ のポリメチルメタクリレート 50 mg/m^2 、メタノールシリカ 0.15 g/m^2 、塗布助剤として下記構造式で示されるフッ素系界面活性剤およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む層を同時に塗布した。

(イ)

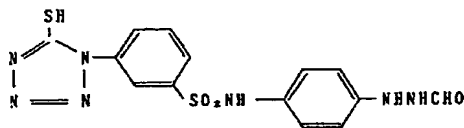


ヒドラジン誘導体 (ロ) を銀 1 モル当り 1.2×10^{-3} モル (ハ) を銀 1 モル当り 0.5×10^{-4} モル加え

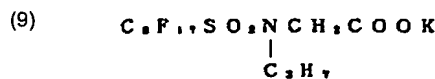
(ロ)



(ハ)



更に 5-メチルベンズトリアゾール、4-ヒドロキシ-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン下記

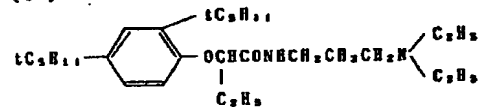


(フィルム B の調製)

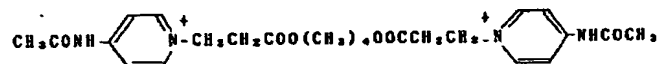
フィルム A と同様に 50℃ に保ったゼラチン水溶液に銀 1 モル当り 4×10^{-3} モルの 6 塩化イリジウム (Ⅲ) カリおよびアンモニアの存在下で硝酸銀水溶液と沃化カリウム臭化カリウムの水溶液を同時に 60 分間で加えその間の pAg を 7.8 に保つことにより平均粒径 0.28μ 平均ヨウ化銀含有量 0.4 モル% の立方体単分散乳剤を調製した。この乳剤をフロキュレーション法により脱塩を行ない銀 1 モル当り 40 g の不活性ゼラチンを加え 50℃ に保った後、増感色素として銀 1 モル当り 3×10^{-4} モルの 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ビス (3-スルフォプロピル) オキサカルボシアニンと銀 1 モル当り 0.1 モル% の KI 溶液を加え 50℃ にて 15 分間経時させて調製した乳剤を再溶解し 40℃ にて、銀 1 モル当り 0.052 モルのハイドロキノソと銀 1 モル当り 2×10^{-4} モルの下記化合物 (イ) 及び

化合物 (ニ) (ヘ)

(ニ)



(ヘ)



及び、ポリエチルアクリレートの分散物及び 1, 3-ジビニルスルホニル-2-プロパノールを添加しポリエチレンテレフタレートフィルム上に銀量 3.4 g/m^2 になる如く塗布を行なった。

この上に保護層として、ゼラチン 1.5 g/m^2 、粒径 2.5μ のポリメチルメタクリレート 50 mg/m^2 、メタノールシリカ 0.15 g/m^2 、塗布助剤として、下記構造式で示されるフッ素系界面活性剤



とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む層を同時に塗布した。

(10)

(処理液の処方)

| | |
|------------------------------------|---------|
| ハイドロキノン | 50.0 g |
| N-メチル-p-アミノフェノール1/2 硫酸塩 | 0.3 g |
| 水酸化ナトリウム | 18.0 g |
| 5-スルホサリチル酸 | 55.0 g |
| 亜硫酸カリウム | 110.0 g |
| エチレンジアミン四酢酸-ナトリウム | 1.0 g |
| 臭化カリウム | 10.0 g |
| 5-メチルベンゾトリアゾール | 0.4 g |
| 2-メルカプトベンツイミダゾール5スルホン酸 | 0.3 g |
| 3-(5メルカプトテトラゾール)ベンゼン スルホン酸ナトリウム | 0.2 g |
| Nn-ブチルジエタノールアミン | 15.0 g |
| トルエンスホン酸ナトリウム | 8.0 g |
| ホウ酸 | 10.0 g |

水を加えて1ℓ、pH=11.6に合せる(水酸化ナトリウムを加えて)

ヒドラジン誘導体を含有するフィルムA及び上記現像液を用い第1図1-cに相当する現像槽を有するローラー搬送型自動現像機で各種設置条件でランニングした後、液中のpHの変化及び写真性能の変化を比較した。

自動現像機の現像槽1の巾は16.0cm、浮蓋7の巾は4.5cm、ローラー6の直径は2.5cm、スタンバイ時のローラーの回転速度は30秒/1回転 現像液2の量は12.3ℓであり、その結果 $K_1 = 0.021$ 、 $K_2 = 0.157$ であった。

フィルムを露光した後現像温度は34℃ 現像時間35秒、定着温度32℃ 定着時間30秒、水洗時間30秒で処理した。自動現像機のランニング条件は1日9時間稼働大全サイズ(50.8cm×61.0cmサイズ)のフィルムを5枚/日処理し、現像液の補充量は2.6ℓ/日である。

表-1に実験結果を示した。ここで ΔpH は新液とランニング液のpH値の差である。

表 - 1

| No. | 使用フィルム | スタンバイ時のローラー の周期的移動条件 | | 設置ランニング条件 | | | | | | | | | | | |
|-----|--------|-------------------------|--------|-------------|-----|------|-----------------------|-----|------|------------------------|-----|------|-------------------------------------|-----|------|
| | | | | 新 液 | | | 通常条件 (25℃ 60% RH 1週間) | | | 夏場条件下 (30℃ 70% RH 1週間) | | | 高 CO ₂ ガス環境 (3000ppm) 3日 | | |
| | | 回転 (分) | 停止 (分) | ΔpH | 感 度 | Dmax | ΔpH | 感 度 | Dmax | ΔpH | 感 度 | Dmax | ΔpH | 感 度 | Dmax |
| 1 | A | 連続 | 0 | タイプ | 100 | 5.8 | 0.02 | 107 | 5.5 | 0.03 | 110 | 5.4 | -0.14 | 70 | 4.2 |
| 2 | " | 0.25 | 10.0 | " | " | " | 0.00 | 102 | 5.7 | 0.00 | 103 | 5.6 | -0.06 | 90 | 4.9 |
| 3 | " | 0.5 | 10.0 | " | " | " | 0.00 | 102 | 5.7 | 0.00 | 103 | 5.6 | -0.06 | 90 | 4.9 |
| 4 | " | 5.0 | 10.0 | " | " | " | 0.00 | 104 | 5.6 | 0.00 | 104 | 5.5 | -0.09 | 85 | 4.6 |
| 5 | " | 10.0 | 10.0 | " | " | " | 0.01 | 107 | 5.5 | 0.02 | 108 | 5.4 | -0.13 | 75 | 4.3 |
| 6 | " | 20.0 | 10.0 | " | " | " | 0.02 | 106 | 5.5 | 0.03 | 110 | 5.4 | -0.13 | 70 | 4.3 |
| 7 | B | 連続 | 0 | " | 100 | 5.2 | 0.02 | 105 | 4.9 | 0.03 | 107 | 4.9 | -0.14 | 80 | 4.4 |
| 8 | " | 0.25 | 10.0 | " | " | " | 0.00 | 101 | 5.1 | 0.00 | 102 | 5.1 | -0.06 | 92 | 4.9 |
| 9 | " | 0.5 | 10.0 | " | " | " | 0.00 | 101 | 5.1 | 0.00 | 102 | 5.1 | -0.06 | 92 | 4.9 |
| 10 | " | 5.0 | 10.0 | " | " | " | 0.01 | 102 | 5.0 | 0.01 | 104 | 5.0 | -0.09 | 89 | 4.7 |
| 11 | " | 10.0 | 10.0 | " | " | " | 0.02 | 105 | 5.0 | 0.02 | 106 | 5.0 | -0.13 | 82 | 4.5 |
| 12 | " | 20.0 | 10.0 | " | " | " | 0.02 | 104 | 5.0 | 0.03 | 107 | 5.0 | -0.13 | 80 | 4.5 |

感度は3.4で3.5秒現像における濃度1.5を与える露光量の逆数対数の相対値で新液で現像した試料の値を100とした。

№2～4の条件で明らかに現像液のpH変化は減少しており写真性能の変化も抑えられている。しかし№2の条件ではローラーの回転時間が短かすぎてローラー表面に現像液の固着が僅かに見られた。従って№3、4の条件で安定でかつ汚れの問題のない処理が可能となる。

また、№3～4では、液活性の変化が抑制されているため、従来と同一の液活性の変動巾を維持する為の補充液量は2.3ℓであった。

(実施例2)

1と同様にフィルムを用いて処理した結果を表-1の№7～№12に示した。本発明の処理条件№3、4で安定かつ汚れの問題のない処理が可能である事が示された。

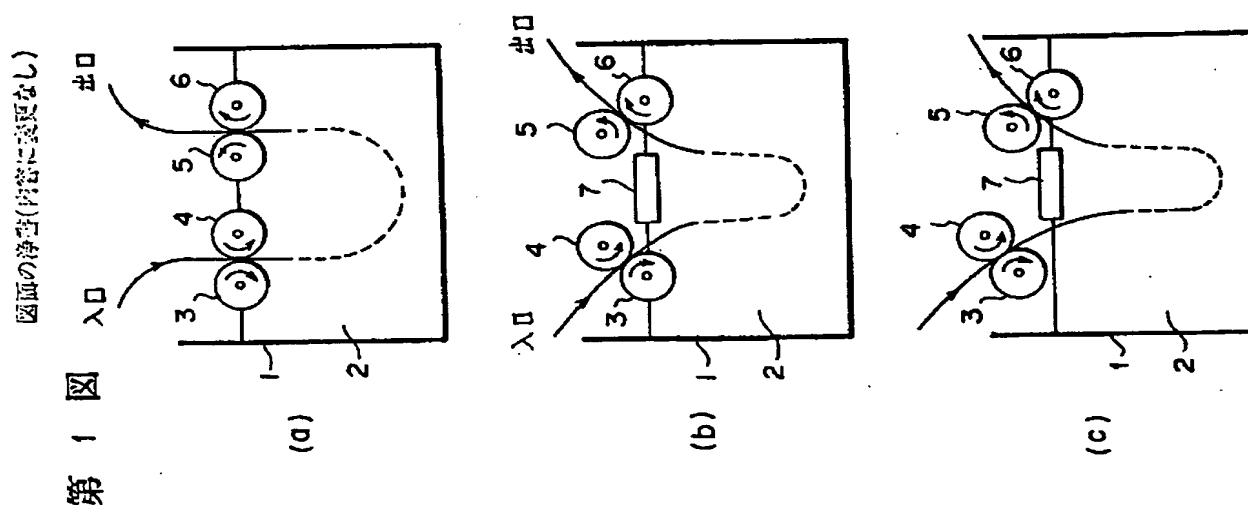
補充液の減少についても、実施例1と同様であった。

(11) 4. 図面の簡単な説明

第1図a) b) c) は各々自動現像の現像槽の段面図の概略を示すものである。

図中1は現像槽 2は現像液 3、4、5、6は搬送ローラー、7は浮蓋を要す。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社



手続補正書(方式)

昭和63年3月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和62年特願第306292号
昭和62年12月3日 特許願
2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の
処理方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式 平

4. 補正命令の日付 昭和63年2月23日(発送日)
5. 補正の対象 明細書及び図面
6. 補正の内容
明細書及び図面の存書(内容に変更なし)を提出
致します。

手続補正書

昭和63年4月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和62年特願第306292号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法
3. 補正をする者

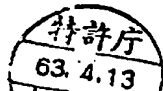
事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

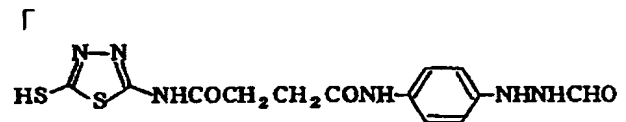
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容
明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第31頁化合物[-17) の構造式を



と補正する。

2) 第35頁3行目の

「N-メチル-p-アミノフェノール¹/₂
硫酸塩」を「N-メチル-p-アミノフェノール¹/₂
硫酸塩」

と補正する。

3) 第35頁5行目の

「5-スルホサリチル酸」を

「5-スルホサリチル酸」

と補正する。

4) 第35頁9行目の

「5・メチルベンゾトリアゾール」を

「5-メチルベンゾトリアゾール」

と補正する。

5) 第35頁10～11行目の

「2・メルカプトベンツイミダゾールスルホン酸」を

「2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸」

と補正する。

6) 第35頁12行目の

「3-(5メルカプトテトラゾール)ベンゼン」を

「3-(5-メルカプトテトラゾール)ベンゼン」

と補正する。

7) 第35頁14行目の

「N_n・ブチルジエタノールアミン」を

「N-n-ブチルジエタノールアミン」

(13)

と補正する。

8) 第35頁15行目の

「トルエンスホン酸」を

「トルエンスルホン酸」

と補正する。

9) 第37頁表-1中の

「スタンバイ時のローラーの周期的移動条件」を

「スタンバイ時のローラーの周期的移動条件」

と補正する。

10) 第39頁3行目の

「段面図」を

「断面図」

と補正する。

以上